

- 1 -

**BANDE DE ROULEMENT AYANT DES ELEMENTS DE SCULPTURE
RECOUVERTS D'UN MELANGE SPECIFIQUE.**

5 L'invention concerne des pneumatiques et plus particulièrement la bande de roulement de tels pneumatiques.

Pour obtenir des performances satisfaisantes en roulage notamment sur chaussée mouillée, il est connu de pourvoir une bande de roulement d'un pneumatique avec une sculpture formée par des éléments de sculpture séparés les uns des autres par des découpures (rainures de largeur moyenne supérieure ou égale à 2.5 mm et/ou incisions de largeur moyenne inférieure à 2.5 mm),
10 ces découpures étant obtenues par exemple par moulage. Les éléments de sculpture ainsi formés comprennent une face de contact destinée à venir en contact avec la chaussée pendant le roulage et des faces latérales délimitant également les découpures ; l'intersection de chaque face latérale avec la face de contact forme une arête facilitant le contact du pneumatique avec la chaussée et notamment lorsque celle-ci est mouillée. Plus généralement, on définit une arête comme la
15 limite géométrique de contact d'un élément de sculpture avec le sol en roulage.

Par éléments de sculpture, on distingue des éléments ne faisant pas le tour complet du pneumatique (blocs) et des éléments faisant le tour complet (nervures). Par ailleurs, les éléments de sculpture peuvent comporter une ou plusieurs incisions pour former des arêtes supplémentaires, chaque incision pouvant ou non déboucher sur au moins une face latérale de
20 l'élément de sculpture. Par définition, une incision est l'espace délimité par deux faces principales en vis-à-vis distantes l'une de l'autre d'une largeur inférieure à 2.5 mm.

Pour améliorer l'adhérence du pneumatique sur une chaussée humide, il est connu que la nature même du mélange de caoutchouc (ou encore appelée : composition de caoutchouc) composant la bande de roulement a une incidence notable. Ainsi, une bande de roulement d'un pneumatique
25 en mélange de caoutchouc ayant une meilleure adhérence sur sol mouillé permet d'obtenir des performances améliorées en roulage dans des conditions de sol mouillé. Toutefois, en parallèle à cette amélioration de performance en adhérence sur sol mouillé, il se produit en règle générale une perte de performance en usure sur route sèche, ce qui se traduit par une durée de vie sur usure réduite et nécessite un changement plus fréquent des pneumatiques sur un véhicule.

30 En conséquence, le besoin existe d'un pneumatique dont la bande de roulement conserve une bonne performance en durée de vie sur usure tout en améliorant sensiblement la performance d'adhérence sur sol mouillé.

COPIE DE CONFIRMATION

- 2 -

Dans ce but, il est proposé une bande de roulement en caoutchouc comprenant :

- une pluralité d'éléments de relief (nervure et/ou bloc) comprenant au moins une face latérale et une face de contact destinée à être en contact suivant une surface de contact avec la chaussée pendant le roulage d'un pneumatique pourvu de ladite bande, la limite 5 de la surface de contact de la face de contact avec le sol formant au moins une arête,
- une pluralité de découpures sous la forme de rainure et/ou incision, lesdites découpures étant délimitées par des faces latérales en vis-à-vis,
- chaque élément de sculpture étant formé principalement avec au moins un premier mélange de caoutchouc (dit "mélange de base"),

10 cette bande de roulement étant par ailleurs caractérisée en ce que, vue en coupe dans un plan contenant l'épaisseur de cette bande, au moins une face de hauteur H délimitant au moins une découpure est recouverte au moins en partie avec un deuxième mélange de caoutchouc, dit "mélange de recouvrement", cette partie en mélange de recouvrement s'étendant sur une hauteur H_r au moins égale à 30% de la hauteur H de la face, au moins un mélange de base 15 débouche sur la face de contact à l'état neuf ou au plus tard après une usure au plus égale à 10% de la hauteur H_r , ledit mélange de recouvrement comportant un caoutchouc butyl, et en ce que le mélange de recouvrement comporte à titre d'agent plastifiant un composé du type ester d'acide gras insaturé en C_{12} - C_{22} .

20 Préférentiellement, le mélange de recouvrement comporte, à titre d'agent plastifiant, un composé du type ester d'acide gras insaturé en C_{12} - C_{22} , selon un taux compris par exemple entre 5 et 80 pce, en particulier entre 10 et 50 pce, dépendant du mélange de recouvrement particulier considéré, notamment de son taux de charge inorganique. Il a été constaté que cette combinaison permettait d'atteindre de bonnes performance d'adhérence en roulage sur un sol 25 humide avec un pneumatique pourvu d'une bande de roulement selon l'invention.

La composition de caoutchouc constituant le mélange de recouvrement a pour caractéristique de comporter un caoutchouc butyl. Par caoutchouc butyl, on entend de manière connue un copolymère d'isobutylène et d'isoprène (en abrégé IIR), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.

30 Il a été constaté, de manière surprenante, que la présence de caoutchouc butyl dans le mélange de recouvrement sur les faces limitant les découpures (c'est-à-dire les faces latérales d'un ou plusieurs éléments de relief de la bande de roulement) conduisait à une augmentation très

- 3 -

sensible de l'adhérence globale sur route mouillée d'une bande de roulement, sans pour autant pénaliser notablement la résistance à l'usure de cette dernière, assurée essentiellement par le mélange de base.

Pour cette raison, le mélange de recouvrement comporte plus de 15 pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère), et plus préférentiellement encore de plus de 30 pce de caoutchouc butyl. Le caoutchouc butyl peut constituer l'élastomère diénique majoritaire du mélange de recouvrement, par exemple être présent selon un taux de 50 à 100 pce. L'homme du métier saura ajuster ce taux de caoutchouc butyl, à la lumière de la présente description, en fonction du mode particulier de réalisation de l'invention et notamment du type de pneumatique considéré.

10 La composition de caoutchouc formant le mélange de recouvrement peut comporter, outre le caoutchouc butyl, un autre élastomère diénique tel que défini ci-après pour le mélange de base.

Par élastomère (ou caoutchouc) "diénique", on entend de manière connue un élastomère issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non). Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : "essentiellement insaturés" ou "essentiellement saturés".

On entend en général par "essentiellement insaturé", un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles). C'est ainsi, par exemple, que les caoutchoucs butyl ou copolymères de diènes et d'alpha-oléfinés type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

Ces définitions étant données, on entend plus particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être mis en œuvre dans le mélange de base (et le cas échéant dans le mélange de recouvrement en plus du caoutchouc butyl) :

- (a) tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;
- (b) tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinylo aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone ;

- (c) un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène.

Selon un mode préférentiel de l'invention, l'élastomère diénique autre que caoutchouc butyl est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes (IR), le caoutchouc naturel (NR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).

En particulier, lorsque la bande de roulement est par exemple destinée à un pneumatique pour véhicule de type tourisme, l'élastomère diénique du mélange de base est majoritairement (c'est-à-dire pour plus de 50 pce) un SBR, qu'il s'agisse d'un SBR préparé en émulsion ("ESBR") ou d'un SBR préparé en solution ("SSBR"), ou un coupage (mélange) SBR/BR, SBR/NR (ou SBR/IR), ou encore BR/NR (ou BR/IR). Dans le cas d'un élastomère SBR, on utilise notamment un SBR ayant une teneur en styrène comprise entre 20% et 30% en poids, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 65%, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 15% et 75% et une Tg (température de transition vitreuse mesurée selon ASTM D3418-82) comprise entre -20°C et -55°C ; un tel SBR peut être avantageusement utilisé en mélange avec un BR possédant de préférence plus de 90% de liaisons cis-1,4.

Selon un autre mode de réalisation particulièrement préférentiel, l'élastomère diénique autre que caoutchouc butyl est majoritairement (pour plus de 50 pce) un élastomère isoprénique, en particulier lorsque la bande de roulement de l'invention est destinée à un pneumatique pour véhicule industriel tel que poids-lourd. Par "élastomère isoprénique", on entend de manière connue un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). En particulier, cet élastomère isoprénique est de préférence du caoutchouc naturel ou un polyisoprène cis-1,4 de synthèse; parmi ces polyisoprènes de synthèse, sont utilisés de préférence des polyisoprènes

- 5 -

ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, plus préférentiellement encore supérieur à 98%.

Bien entendu, le mélange de base pourrait, lui aussi, comporter une fraction minoritaire de caoutchouc butyl. Toutefois et de préférence, le mélange de base est dépourvu de caoutchouc butyl.

Mélange de base et mélange de recouvrement comportent d'autre part une charge renforçante, par exemple du noir de carbone ou une charge inorganique renforçante à laquelle est alors associé un agent de couplage, le taux de charge renforçante total étant par exemple compris entre 30 et 150 pce, de préférence entre 40 et 130 pce.

- 10 Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF et SAF, connus de l'homme du métier et conventionnellement utilisés dans les bandes de roulement de pneumatiques, par exemple les noirs de carbone renforçants des séries (grades ASTM) 100, 200 ou 300 typiquement utilisés dans les bandes de roulement de ces pneumatiques (par exemple N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375).
- 15 Selon un mode particulièrement préférentiel de réalisation de l'invention, mélange de base et mélange de recouvrement comportent tous deux une charge inorganique à titre de charge renforçante, ainsi qu'un agent de couplage assurant de manière connue la liaison ou couplage entre la charge inorganique et l'élastomère. Cette charge inorganique renforçante est de préférence majoritaire, c'est-à-dire qu'elle représente dans les deux types de mélange plus de
- 20 50% en poids de la charge renforçante totale utilisée.

Par "charge inorganique renforçante", doit être entendue ici, de manière connue, toute charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche" ou parfois charge "claire" par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une

25 composition de caoutchouc destinée à la fabrication d'une bande de roulement de pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique pour bande de roulement ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle ($-OH$) à sa surface.

Préférentiellement, la charge inorganique renforçante est une charge du type siliceuse, telle que

30 silice (SiO_2) par exemple, ou alumineuse telle qu'alumine (Al_2O_3). On pourra utiliser avantageusement toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment une silice précipitée du type hautement dispersible (dite "HDS") ayant préférentiellement une surface spécifique BET comprise entre 60 et 350 m^2/g . De préférence, le taux de charge inorganique

- 6 -

renforçante est supérieur à 50 pce, en particulier compris entre 60 et 140 pce, plus préférentiellement encore compris dans un domaine allant de 70 à 130 pce notamment lorsque la bande de roulement est destinée à un pneumatique tourisme.

Les agents de couplage (charge inorganique - élastomère diénique) sont bien connus de l'homme du métier. On peut utiliser tout agent de couplage susceptible d'assurer efficacement, dans les compositions de caoutchouc utilisables pour la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques, la liaison entre une charge inorganique renforçante telle que silice et un élastomère diénique, en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels. On utilise à titre d'exemple un polysulfure de bis-hydroxysilylpropyle ou de bis-alkoxyl(C₁-C₄)silylpropyle comme par exemple le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT. La teneur en agent de couplage est préférentiellement comprise entre 4 et 12 pce, plus préférentiellement comprise entre 3 et 8 pce.

Lorsque le mélange de base (ou bien le mélange de recouvrement) comporte une charge inorganique renforçante, on préfère utiliser une faible quantité de noir de carbone, préférentiellement comprise dans un domaine de 5 à 20 pce, plus préférentiellement encore dans un domaine de 5 à 10 pce ; dans les intervalles indiqués, on bénéficie des propriétés spécifiques du noir de carbone (pigmentation et anti-UV), sans pénaliser par ailleurs les performances typiques apportées par la charge inorganique renforçante (résistance au roulement diminuée, adhérence améliorée).

Outre les constituants de base précédemment décrits, mélange de base et mélange de recouvrement comportent en outre tout ou partie des additifs usuels employés dans les compositions de caoutchouc destinées à la fabrication de bandes de roulement, comme par exemple des plastifiants ou des huiles d'extension, que ces derniers soient de nature aromatique (notamment des huiles très faiblement aromatiques des types "MES" ou "TDAE") ou de nature non-aromatique, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes ou plastifiantes, un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation. Ces compositions peuvent également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage ou des agents de recouvrement de la charge inorganique renforçante.

Parmi les acides gras ci-dessus, sont plus préférentiellement choisis les acides en C₁₈ (acide oléique, acide linoléique, acide linolénique, ou un mélange de ces acides). Les fonctions alcools dont dérivent de tels esters sont par ailleurs connues, on citera par exemple le butanol, l'hexanol, l'octanol, l'éthylène glycol, les diols tels que le butanediol ou les triols tels que le glycérol.

- 7 -

De préférence, l'acide gras utilisé, qu'il soit d'origine synthétique ou naturelle, est constitué pour plus de 50% en poids, plus préférentiellement encore pour plus de 80% en poids d'acide oléique.

On utilise plus préférentiellement des triesters d'acides gras, notamment les triesters de glycérol, en particulier le trioléate de glycérol dérivé de l'acide oléique et du glycérol, à un taux préférentiel compris entre 15 et 30 pce. Parmi les trioléates de glycérol préférentiels, on citera notamment comme exemples de composés naturels les huiles végétales de tournesol ou de colza à fort taux d'acide oléique (ayant de préférence plus de 50%, plus préférentiellement plus de 80% en poids d'acide oléique).

10 Sont également avantageusement utilisables, seules ou en combinaison avec les esters décrits ci-dessus, des résines plastifiantes hydrocarbonées, notamment celles décrites par exemple dans la demande WO 02/072688, selon une quantité de préférence comprise dans un domaine de 5 à 35 pce.

Préférentiellement, l'épaisseur totale de mélange de recouvrement sur des faces latérales recouvertes et opposées d'un même élément de relief est au plus égale à 50% de la distance moyenne séparant lesdites faces latérales ; par faces latérales opposées d'un même élément de relief, on entend des faces latérales sensiblement de même direction.

Préférentiellement, et pour avoir un effet perceptible dès l'état initial sur une bande de roulement neuve, le mélange de recouvrement d'au moins une face est disposé à partir de la face de contact.

Préférentiellement, l'épaisseur de mélange de recouvrement est supérieure à 0.1 mm sur au moins 80% de la hauteur Hr. Préférentiellement, l'épaisseur de mélange de recouvrement est au moins égale à 0.2 mm et au plus égale à 3 mm, sur au moins 80% de la hauteur Hr, et encore plus avantageusement comprise entre 0.2 mm et 2 mm, sur au moins 80% de la hauteur Hr.

25 Par distance moyenne séparant deux faces latérales opposées, on entend la moyenne des distances séparant lesdites faces latérales, ces distances étant mesurées perpendiculairement auxdites faces latérales considérées.

Par épaisseur moyenne de mélange de recouvrement sur une face, on entend la moyenne des épaisseurs maximale et minimale de mélange de recouvrement, étant entendu que ces épaisseurs sont mesurées sur la bande de roulement à l'état initial perpendiculairement à la face considérée.

Par distance moyenne séparant une découpure (rainure, incision) considérée de sa plus proche découpure qui lui est sensiblement parallèle, on entend la moyenne des distances maximale et minimale séparant lesdites découpures.

La bande de roulement selon l'invention permet de manière surprenante d'obtenir un bon
5 équilibre entre la performance d'usure sur sol sec et la performance d'adhérence sur sol mouillé. En effet, s'il était connu, pour obtenir une bande de roulement performante sur sol enneigé, de former des éléments de relief dans un premier mélange de base et de recouvrir les faces latérales de ces éléments avec une couche de faible épaisseur dans un mélange ayant une température de transition vitreuse moyenne T_g inférieure à celle du mélange de base (voir par exemple le brevet
10 US 5 840 137), aucun document ne décrivait ni ne suggérait la solution proposée.

Le matériau de recouvrement peut être disposé sur des faces latérales d'éléments de relief en vis-à-vis et délimitant une même découpure en recouvrant ou non le fond de ladite découpure.

Avantageusement, toutes les faces latérales des éléments de reliefs délimitant des rainures d'orientation générale circonférentielle sont pourvues d'un mélange de recouvrement comportant
15 un caoutchouc butyl (à un taux de préférence supérieur à 15 pce, plus préférentiellement supérieur à 30 pce) afin d'améliorer très sensiblement les performances en régime de virage (sous sollicitations transversales) sur sol mouillé ou rendu glissant. Bien entendu, on peut employer, selon par exemple l'orientation des rainures d'une même bande de roulement, différents mélanges de recouvrement en combinaison avec un mélange de base (voire même
20 plusieurs mélanges de base); dans ce cas, chaque mélange de recouvrement comporte un caoutchouc butyl aux taux préférentiels indiqués supra, et chaque mélange de base qui lui est directement adjacent est préférentiellement dépourvu de caoutchouc butyl.

On sait que pour différentes raisons, et en particulier à cause de l'évolution des propriétés du matériau avec l'usage et le temps, le niveau d'adhérence sur sol mouillé du pneumatique peut
25 diminuer progressivement, quand bien même le matériau est homogène initialement dans l'épaisseur de la bande de roulement. Pour pallier cet inconvénient, il est intéressant, en combinaison avec les dispositions de l'invention, de prévoir la présence d'un deuxième mélange de base plus adhérent sur sol mouillé que le premier mélange de base et dont la disposition au sein des éléments de relief est telle que ce deuxième mélange apparaît progressivement en
30 largeur sur la face de contact desdits éléments, ou plus généralement apparaît progressivement sur la largeur de la surface de roulement de la bande de roulement au fur et à mesure de l'usure de cette bande. Selon une autre variante avantageuse, le deuxième mélange peut être identique au mélange de recouvrement.

- 9 -

L'invention a également pour objet l'utilisation d'une telle bande de roulement pour la fabrication de pneumatiques neufs ou le rechapage des pneumatiques usagés.

L'invention a également pour objet ces pneumatiques eux-mêmes lorsqu'ils comportent une bande de roulement conforme à l'invention.

5 D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortent de la description faite ci-après en référence aux dessins annexés, sur lesquels :

- la figure 1 représente une vue partielle en plan d'une sculpture à blocs d'une bande de roulement ;
- la figure 2 montre les blocs de la figure 1 en coupe transversale selon la ligne de coupe II-II.

10

Sur la figure 1, on distingue des faces de contact 2 de blocs 1 de forme rectangulaire d'une sculpture de bande de roulement selon l'invention, lesdits blocs 1 étant délimités par des rainures d'orientation longitudinale 3 et transversale 4. Chacun de ces blocs 1 comporte quatre faces latérales 13, 14, 15, 16 dont les intersections avec la face de contact 2 forment, 15 respectivement, des arêtes 23, 24, 25, 26 qui jouent un rôle important en roulage et en particulier sur chaussée rendue glissante (notamment par la présence d'eau). Chaque bloc 1 est de forme rectangulaire de largeur L1 et de longueur L2 (la direction de la longueur L1 des blocs étant dans le cas décrit confondue avec la direction longitudinale de la bande de roulement ou encore la direction circonférentielle sur le pneumatique pourvu de ladite bande.

20 Les quatre faces latérales 13, 14, 15, 16 sont recouvertes en totalité avec une épaisseur E1 (visible sur la figure 2) sensiblement constante (sur toute la hauteur Hr de recouvrement, dans le cas présent égale à la profondeur H des rainures) d'une composition de caoutchouc de recouvrement MR différente d'une composition de caoutchouc MB (dite composition de base dans ce qui suit) en ce que la composition de caoutchouc de recouvrement MR comporte du 25 butyl et en ce que la composition de caoutchouc de base MB en est dépourvue.

Sur la coupe transversale représentée à la figure 2 et réalisée selon la ligne II-II de la figure 1 et perpendiculaire aux faces de contact 2 de deux blocs 1, on distingue aisément la présence en surface de la composition de caoutchouc de recouvrement MR sur les faces latérales 13 et 15 limitant les rainures d'orientation longitudinale 3.

30 L'épaisseur moyenne E1 du recouvrement MR des faces latérales est inférieure à la demi largeur totale L1 des blocs et préférentiellement inférieure à 30% de L1. Préférentiellement, les sommes des épaisseurs des recouvrements de deux faces latérales opposées dans la direction de la

- 10 -

largeur (13, 15) et dans celle de la longueur (14, 16) sont respectivement inférieures à 50% de la largeur L1 et à 50% de la longueur L2.

Bien que l'effet technique de l'invention puisse être obtenu de manière surprenante avec de faibles épaisseurs de recouvrement (par exemple, inférieure ou égale à 0.1 mm), il est préférable
5 pour obtenir un effet sensible et durable dans le temps, que cette épaisseur moyenne soit au moins égale à 0.2 mm dans le cas d'une sculpture destinée à une bande de roulement d'un pneumatique pour véhicule de tourisme.

On donne dans le tableau annexé (taux des différents produits exprimés en pce) deux exemples
10 de compositions de caoutchouc utilisables, respectivement, comme mélange de base MB (composition C-1) et mélange de recouvrement MR (composition C-2). Il s'agit de deux compositions renforcées majoritairement par de la silice et comportant une faible quantité de noir de carbone, préparées selon des techniques conventionnelles bien connues de l'homme du métier qui ne sont pas décrites ici dans un souci de simplification de l'exposé.

15 Le mélange de base comporte deux élastomères diéniques SBR et BR connus, il est classiquement utilisé dans les pneus dits "verts" à faible consommation d'énergie. Le mélange de recouvrement comporte 50 pce de caoutchouc butyl auxquels sont associés 50 pce d'un SBR de même structure que le précédent, mais dépourvu d'huile aromatique. La composition C-2 a pour caractéristique de ne comporter aucune huile aromatique, cette dernière étant totalement
20 remplacée (à raison de 33 pce) par un ester d'acide gras (trioléate de glycérol) et une résine hydrocarbonée associée.

Les compositions C-1 et C-2 précédemment décrites ont été utilisées dans des bandes de roulement de pneumatiques tourisme à carcasse radiale notés respectivement P-1 et P-2, de dimension 195/65 R 15 (indice de vitesse H), conventionnellement fabriqués et en tous points
25 identiques hormis les compositions de caoutchouc constitutives de la bande de roulement.

La composition C-1 forme l'intégralité de la bande de roulement des pneumatiques P-1 (pneumatiques de référence) ainsi que le mélange de base de la bande de roulement des pneumatiques P-2 conformes à l'invention, tandis que la composition C-2 constitue le mélange de recouvrement des pneumatiques P-2 selon l'invention. Ce mélange de recouvrement a une
30 épaisseur de l'ordre de 1,0 mm sur au moins 80% de la hauteur Hr de toutes les faces latérales de tous les éléments de relief de la sculpture de la bande de roulement des pneumatiques P-2. Les pneumatiques P-2 reprennent sensiblement la structure décrite avec le support des figures 1 et 2.

- 11 -

Tous les pneumatiques ont été ensuite montés à l'avant d'un véhicule automobile (Renault modèle Laguna - pression avant et arrière de 2,0 bars) équipé d'un système de freinage ABS, pour être soumis à un test de freinage sur route mouillée consistant à mesurer la distance nécessaire pour passer de 50 km/h à 10 km/h lors d'un freinage brutal sur un sol arrosé (béton bitumineux).

Dans les conditions énoncées ci-dessus, on a constaté que la distance de freinage était réduite de 20% pour le véhicule équipé des pneumatiques P-2 selon l'invention, comparativement au même véhicule équipé de pneumatiques de référence P-1.

Ce résultat est d'autant plus inattendu et surprenant que la surface totale de mélange de recouvrement (composition C-2) en contact avec le sol mesurée sur une empreinte du pneumatique ne représente que 20% de la surface totale de la bande de roulement en contact avec le sol.

L'épaisseur E1 de mélange de revêtement MR peut être, comme c'est le cas ici, sensiblement uniforme sur toute la hauteur de la face H et comprise entre 0.2 mm et 3 mm et encore plus préférentiellement entre 0.2 mm et 2 mm pour un pneumatique de tourisme.

Comme variante, il est possible de recouvrir les faces latérales des éléments de relief avec des compositions de caoutchouc de recouvrement différentes selon les faces latérales concernées tout en respectant la présence de caoutchouc butyl dans lesdites compositions (de même, les épaisseurs moyennes peuvent être différentes selon la face considérée).

Un moyen d'obtention d'une telle sculpture de bande de roulement consiste par exemple à recouvrir une ébauche de bande de roulement réalisée dans un mélange de base avec une couche de mélange de recouvrement d'épaisseur appropriée avant de procéder au moulage de la bande de roulement et des rainures et des incisions. Après moulage, le mélange de recouvrement se trouvant sur la face de contact de la nervure peut être laissé en place ou bien éliminé par un moyen mécanique (notamment par un meulage).

La réalisation industrielle d'une bande de roulement selon l'invention peut consister à déposer, sur l'ébauche de pneumatique non vulcanisé pourvue d'une bande de roulement en mélange de base non vulcanisé, des bandelettes de mélange différent du mélange de base, comme cela est décrit dans le document de brevet EP 0510550 (les bandelettes pouvant être déposées dans la direction circonférentielle et/ou transversale sur la bande de roulement). Une autre manière peut consister à réaliser la bande de roulement par co-extrusion de deux mélanges (ou plus) au moment de l'extrusion de la bande de roulement.

- 12 -

L'invention appliquée dans ce qui vient d'être décrit pour une bande de roulement de pneumatique peut être aussi avantageusement appliquée à d'autres domaines comme celui des chenilles ou encore celui des chaussures et notamment celui des chaussures pour la pratique d'un sport.

Tableau

Composition N°:	C-1 (MB)	C-2 (MR)
SBR (1)	70	-
BR (2)	30	-
SBR (3)	-	50
IIR (4)	-	50
noir de carbone (5)	6	6
silice (6)	80	80
agent de couplage (7)	6.4	6.4
huile aromatique (8)	33.0	-
plastifiant (9)	-	17.0
plastifiant (10)	-	16.0
DPG (11)	1.5	1.5
ZnO	2.5	2.5
acide stéarique	2	2
cire anti-ozone	1.5	1.5
antioxydant (12)	1.9	1.9
soufre	1.1	1.1
accélérateur (13)	2.0	2.0

- 5 (1) SBR (exprimé en SBR sec) étendu avec 18% en poids (12.6 pce) d'huile (soit au total 82.6 pce de SBR étendu) ; 25% de styrène, 58% de motifs polybutadiène 1-2 et 23% de motifs polybutadiène 1-4 trans ($T_g = -24^{\circ}\text{C}$) ;
- (2) BR avec 4,3% de 1-2 ; 2,7% de trans ; 93% de cis 1-4 ($T_g = -106^{\circ}\text{C}$) ;
- (3) SBR (SBR sec) ; 25% de styrène, 58% de motifs polybutadiène 1-2 et 23% de motifs polybutadiène 1-4 trans ($T_g = -24^{\circ}\text{C}$) ;
- 10 (4) Caoutchouc butyl bromé (BIIR – "EB2222" de la société Exxon) ;
- (5) noir de carbone N234 ;
- (6) silice "Zeosil 1165MP" de la société Rhodia, type "HDS" (BET et CTAB : environ 160 m²/g) ;
- (7) agent de couplage TESPT ("Si69" de la société Degussa) ;
- 15 (8) huile aromatique totale (y compris huile d'extension du SBR) ;
- (9) trioléate de glycérol (huile de tournesol à 85% en poids d'acide oléique – "Lubrirob Tod 1880" de la société Novance) ;
- (10) résine hydrocarbonée plastifiante à haute T_g ("R2495" société Hercules) ;
- (11) diphenylguanidine (Perkacit DPG de la société Flexsys) ;
- 20 (12) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine (Santoflex 6-PPD de la société Flexsys) ;
- (13) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (Santocure CBS de la société Flexsys – 1.8 pce) et dibenzylthiocarbamate de zinc (Vulkacit ZBEC de Bayer - 0,2 pce).

REVENDICATIONS

1 - Bande de roulement en caoutchouc notamment pour pneumatique comprenant :

- une pluralité d'éléments de relief (1) comprenant des faces latérales (13, 14, 15, 16) et
5 une face de contact (2) destinée à être en contact suivant une surface avec la chaussée pendant le roulage d'un pneumatique pourvu de ladite bande, la limite de la surface de contact de la face de contact (2) avec le sol formant au moins une arête (23, 24, 25, 26),
- une pluralité de découpures (3, 4) sous la forme de rainure et/ou incision, lesdites
découpures (3, 4) étant délimitées par des faces latérales (13, 15), (14, 16) en vis-à-vis,
- 10 • chaque élément de sculpture (1) étant formé avec au moins un premier mélange de caoutchouc (dit "mélange de base"),

cette bande de roulement étant caractérisée en ce que, vue en coupe dans un plan contenant l'épaisseur de cette bande, au moins une face délimitant au moins une découpe est recouverte au moins en partie avec un deuxième mélange de caoutchouc, dit "mélange de recouvrement",
15 cette partie en mélange de recouvrement s'étendant à l'état neuf sur une hauteur H_r au moins égale à 30% de la hauteur H de la face, au moins un premier mélange de base débouche sur la face de contact à l'état neuf ou au plus tard après une usure au plus égale à 10% de la hauteur H_r , ledit mélange de recouvrement comportant un caoutchouc butyl, et en ce que le mélange de recouvrement comporte un plastifiant du type ester d'acide gras insaturé en C_{12} - C_{22} .

20

2°- Bande de roulement selon la revendication 1, caractérisée en ce que le taux d'ester est compris entre 5 et 80 pce, de préférence entre 10 et 50 pce.

3 - Bande de roulement selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que l'ester d'acide gras est un trioléate de glycérol.

25 4 - Bande de roulement selon la revendication 3, caractérisée en ce que le taux de trioléate de glycérol est compris entre 15 et 30 pce.

5 - Bande de roulement selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que le mélange de recouvrement comporte plus de 15 pce, de préférence plus de 30 pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère) de caoutchouc butyl.

30 6 - Bande de roulement selon la revendication 5 caractérisée en ce que le mélange de recouvrement comporte de 50 à 100 pce de caoutchouc butyl.

- 15 -

8 – Bande de roulement selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le mélange de base est dépourvu de caoutchouc butyl.

9 - Utilisation d'une bande de roulement conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 8, pour la fabrication ou le rechapage de pneumatiques.

- 5 10 - Pneumatique comportant une bande de roulement conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 8.

1/1

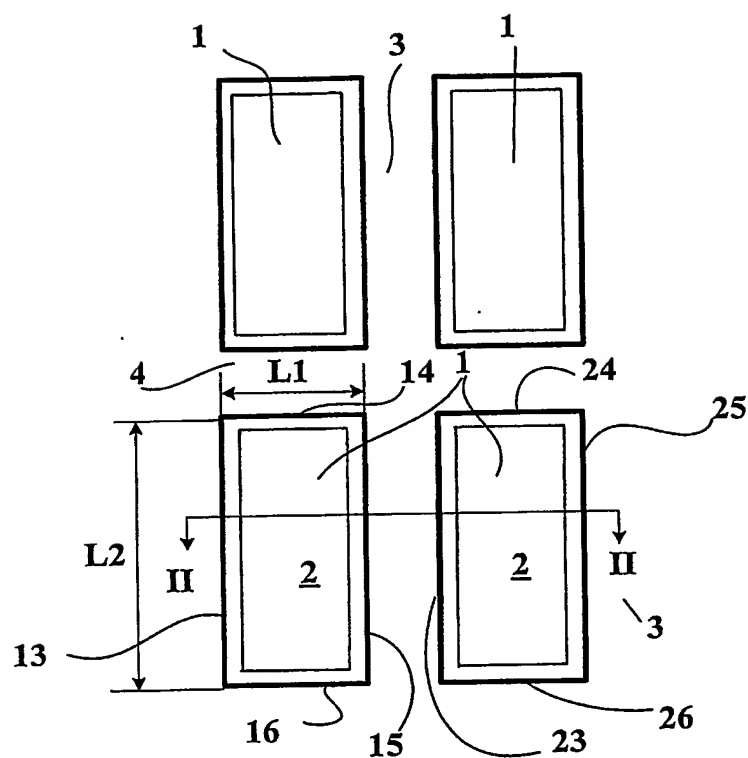
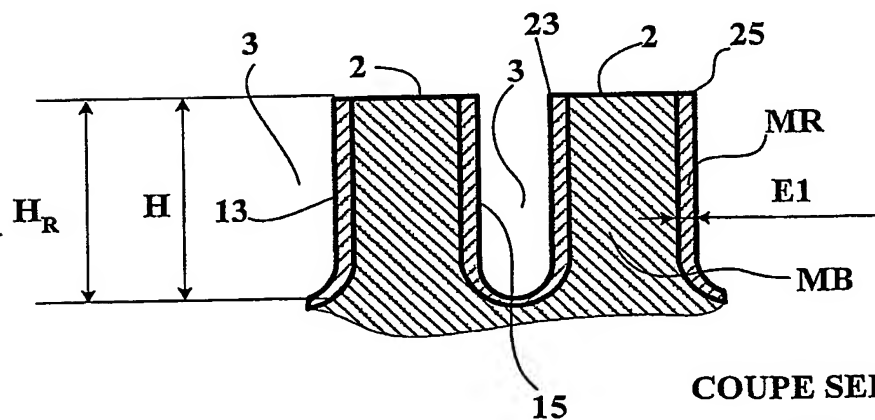


FIG. 1



COUPE SELON II-II

FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012238

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B60C1/00 B60C11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B60C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 228 898 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 7 August 2002 (2002-08-07) paragraph '0030!; claims 1,6; figures; tables	1,9,10
A	EP 1 228 902 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 7 August 2002 (2002-08-07) claims 1,3; figure; table 3	1,9,10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 206 (M-0967), 26 April 1990 (1990-04-26) - & JP 02 045202 A (SUMITOMO RUBBER IND LTD), 15 February 1990 (1990-02-15) abstract; tables	1,9,10
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 February 2005

Date of mailing of the international search report

04/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pesche1, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012238

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 112 (M-215), 17 May 1983 (1983-05-17) - & JP 58 033504 A (SUMITOMO GOMU KOGYO KK), 26 February 1983 (1983-02-26) abstract	1,9,10
A	EP 0 837 096 A (BRIDGESTONE CORP) 22 April 1998 (1998-04-22) page 4, line 42 - line 49; figure 1	1,9,10
A	DE 11 94 721 B (PHÖNIX GUMMIWERKE AG) 10 June 1965 (1965-06-10) column 1, line 30 - line 37; figure	1,9,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/012238

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1228898	A	07-08-2002	US 2002143095 A1 BR 0200186 A EP 1228898 A1	03-10-2002 22-10-2002 07-08-2002
EP 1228902	A	07-08-2002	US 2002144761 A1 BR 0200308 A EP 1228902 A2	10-10-2002 29-10-2002 07-08-2002
JP 02045202	A	15-02-1990	NONE	
JP 58033504	A	26-02-1983	NONE	
EP 0837096	A	22-04-1998	DE 69727636 D1 DE 69727636 T2 EP 0837096 A1 US 6035911 A ES 2214618 T3 WO 9742266 A1	25-03-2004 05-01-2005 22-04-1998 14-03-2000 16-09-2004 13-11-1997
DE 1194721	B		NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/EP2004/012238

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B60C1/00 B60C11/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 B60C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EP0-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 228 898 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 7 août 2002 (2002-08-07) alinéa '0030!; revendications 1,6; figures; tableaux	1,9,10
A	EP 1 228 902 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 7 août 2002 (2002-08-07) revendications 1,3; figure; tableau 3	1,9,10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 206 (M-0967), 26 avril 1990 (1990-04-26) -& JP 02 045202 A (SUMITOMO RUBBER IND LTD), 15 février 1990 (1990-02-15) abrégié; tableaux	1,9,10
	----- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 février 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/03/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Peschel, W

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. de Internationale No

PCI/EP2004/012238

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 112 (M-215), 17 mai 1983 (1983-05-17) -& JP 58 033504 A (SUMITOMO GOMU KOGYO KK), 26 février 1983 (1983-02-26) abrégé	1,9,10
A	EP 0 837 096 A (BRIDGESTONE CORP) 22 avril 1998 (1998-04-22) page 4, ligne 42 - ligne 49; figure 1	1,9,10
A	DE 11 94 721 B (PHÖNIX GUMMIWERKE AG) 10 juin 1965 (1965-06-10) colonne 1, ligne 30 - ligne 37; figure	1,9,10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De... de Internationale No

PCT/EP2004/012238

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1228898	A	07-08-2002	US 2002143095 A1 BR 0200186 A EP 1228898 A1	03-10-2002 22-10-2002 07-08-2002
EP 1228902	A	07-08-2002	US 2002144761 A1 BR 0200308 A EP 1228902 A2	10-10-2002 29-10-2002 07-08-2002
JP 02045202	A	15-02-1990	AUCUN	
JP 58033504	A	26-02-1983	AUCUN	
EP 0837096	A	22-04-1998	DE 69727636 D1 DE 69727636 T2 EP 0837096 A1 US 6035911 A ES 2214618 T3 WO 9742266 A1	25-03-2004 05-01-2005 22-04-1998 14-03-2000 16-09-2004 13-11-1997
DE 1194721	B		AUCUN	